

(19) Korean Intellectual Property Office (KR)

(12) Patent Registration Gazette (A)

(51) Int. Cl.:
C11D 1/00

(11) Laid-open Publication Number: Pat. 2001-0049276
(43) Laid-open Date: 06/15/2001

(21) Application Number:	10-2000-0021044
(22) Filing Date:	04/20/2000
(30) Priority Claim:	11-111569, 04/20/1999 JP
(71) Assignee	Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha, Shuntaro Nozawa 3-chome 2-8, Nihonbashihon-cho, Chuo-ku, Tokyo-do, Japan
(72) Inventors	Norio Ishikawa Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha Central Research Institute, 1-7-1 Inari, Soka-shi, Saidama-ken, Japan Yumiko Abe Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha Central Research Institute, 1-7-1 Inari, Soka-shi, Saidama-ken, Japan Kiyodo Mori Kanto Kagaku Kabushiki Kaisha Central Research Institute, 1-7-1 Inari, Soka-shi, Saidama-ken, Japan
(74) Agent	Gyeong-jae Park

Claims for examination: None

(54) Substrate Cleaning Solution for Use in Electronic Components

Abstract

A cleaning solution is provided which can efficiently remove metal impurities and particulates from a substrate surface without causing metal corrosion.

The cleaning solution is for cleaning substrates for use in electronic components; it contains either¹ a dispersant or a surfactant in addition to an organic acid compound.

¹ Translator's Note: Source error. This abstract mis-states the possible combinations of "dispersant" and "surfactant".

Specification

Detailed Description

Objective of the Invention

Technology to Which the Invention Belongs and Available Art of the Field

The present invention concerns a cleaning solution for cleaning substrates for use in electronic components, which cleaning solution is intended for removal of metallic impurities and particulate contamination which have been adsorbed onto a substrate for metal wire, especially in the course of a semiconductor manufacturing process.

With the increasing integration of ICs, small quantities of impurities can have a significant impact on performance; there is a need for strict control of contamination. Specifically, it is necessary to strictly control particulates and the concentration of metallic impurities in the substrate; for that reason, various cleaning solutions are used in the different processes of semiconductor manufacturing.

The cleaning solutions which are generally used to clean substrates for use in electronic components, such as substrates for semiconductor use, include sulfuric acid-hydrogen peroxide, ammonia - hydrogen peroxide - water (SC-1), hydrochloric acid - hydrogen chloride water [sic] - water (SC-2), and diluted hydrofluoric acid; each cleaning solution is used separately or in combination depending on the objective.

In addition, recently chemical-mechanical polishing (hereinafter "CMP") has been introduced to semiconductor manufacturing processes such as planarization of dielectric, formation of through-holes, and damascene wiring. CMP technology polishes and planarizes dielectrics and metal components, by combining chemical and mechanical action through pressing the wafer against a buff while turning and supplying a slurry which is a mixture of chemicals and polishing agent particles.

The slurry used in CMP of metal components (W and Cu) is a mixture of polishing particles (alumina, silica, manganese dioxide, cerium oxide, zirconium oxide, etc.) and oxidizing agents (ferric nitrate, hydrogen peroxide, etc.). For this reason, the surface of the substrate after the

CMP process is contaminated by the slurry with metal impurities and polishing particles or polishing powder. In particular, when ferric nitrate is used as an oxidizer, not only is there contamination by high concentrations of Fe and deterioration in the electrical characteristics of the substrate itself, but there is a risk of secondary contamination to the assembly line.

Therefore, it is necessary to quickly remove the metal impurities and particles which have been adsorbed during the CMP process before transfer to the next process.

In the CMP of interlayer dielectrics, diluted hydrofluoric acid is used to remove metallic impurities, and ammonia water is used in the removal of particles.

However, diluted hydrofluoric acid corrodes metal components, and thus cannot be used in the post-CMP washing of W and Cu.

Citric acid has been reported as a cleaning solution which does not corrode metal components (Monthly Semiconductor World, p. 92, No. 3, 1997). In addition, method for increasing metallic impurity washing capacity through the combination of organic acids such as citric acid with a chelator (Japanese Laid-Open Patent 10-72594). However, these organic acid cleaning solutions do not have sufficient power to remove metal impurities or particles.

In addition, because the ammonia water used for particle removal corrodes Cu, it also cannot be used as a post-Cu-CMP washing solution. Furthermore, during washing, the use of two types of cleaning solutions complicates the process and causes a problematic increase in the use of chemicals. Therefore, in terms of both cost and the environment, a new cleaning technology is needed which can remove metal impurities and particles without corroding metal components.

Technical Task of the Invention

When substrates for use in electronic components are washed, there has been a need for a cleaning agent which can clean efficiently and conveniently without a complex process, as seen above.

Thus, the task of the present invention is to provide cleaning solution for substrates for use in electronic components which can efficiently remove metallic impurities and particles from the substrate surface without corroding the metal.

In the present invention, "substrate for use in electronic components" refers to wafers for use in semiconductors, color filters, and substrates for use in thin-film electronics (LCD, plasma, and EL flat screen displays, optical/magnetic disks, CCDs, etc.).

The present inventors perfected the present invention when they discovered as a result of repeated research on the resolution of the above problem, than by adding a dispersant and surfactant to an aqueous solution of an organic acid such as oxalic acid, adsorbed metal impurities and particles could be efficiently washed off while not corroding the metal.

Thus, the present invention's cleaning solution for cleaning substrates for use in electronic components pertains to the aforementioned cleaning solution containing a dispersant, surfactant, or both, together with an organic acid compound.

In addition, the present invention pertains to a cleaning solution wherein the organic acid compound is at least one from the group comprising oxalic acid, malonic acid, succinic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, and the ammonium salts thereof.

The present invention, in addition, pertains to the aforementioned cleaning solution wherein the surfactant is an anionic or non-ionic surfactant.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution wherein the dispersant is one or two from among the group of compounds comprising condensed phosphoric acid and phosphoric acid esters.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution wherein the organic acid compound comprises 0.01-30 mass%.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution wherein the dispersant and surfactant were 0.0001-10 mass%.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution wherein a chelating agent is also included.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution wherein a water-soluble alcohol is also included.

In addition, the present invention concerns the aforementioned cleaning solution whereby the metallic impurities and particle contamination adsorbed to the substrate can be simultaneously removed.

In addition, the present invention pertains to the aforementioned cleaning solution where in the substrate for use in electronic components is a substrate on which metal wires have been installed.

The present invention pertains to the aforementioned cleaning agent which is used after chemical-mechanical polishing.

The mechanism by which the cleaning solution of the present invention acts is not clear, but it is conjectured to be as follows. Ordinarily, the particles within an aqueous solution have an electronic charge referred to as the zeta potential, as does the semiconductor substrate. If the semiconductor substrate and particles have opposite charges, an attractive force operates between the substrate and the particles and the particles are adsorbed. If they are of the same charge, the force is repulsive and the particles are not adsorbed to the substrate. Thus, it is thought that by controlling the zeta potential, the adsorption of particles can be inhibited or the adsorbed particles can be removed. An important factor governing zeta potential is pH. For alkaline pH of 8 or higher, the majority of substances carry a negative charge, and therefore particle adsorption is inhibited and removal facilitated. The use in the prior art of ammonia and other alkalis for particle removal is believed to be due to this reason.

In addition, it is thought that by adding a dispersant and surfactant, the zeta transition [sic] can be adjusted. The method employing dispersant and surfactant in the present invention does not cause any large change in fluidity, and therefore is a more suitable means of resolving the problem.

Configuration and Action of the Invention

The organic acid compounds used in the present invention are formic acid, acetic acid, propionic acid and other monocarboxylic fatty acids, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, and other dicarboxylic acids, tartaric acid, malic acid, citric acid, and other oxypolycarboxylic acids, and the ammonium salts thereof. Among these, the polycarboxylic acids have a high capacity to remove metal impurities, and are the preferred organic acid compounds for the present invention.

The concentration of organic compounds in the cleaning solution is 0.01-30 mass%, most preferably 0.03-10 mass%. If the organic acid concentration is too low, the cleansing effect will not be sufficient; if it is too high, the effect will not correspond to the concentration. Further, this concentration is decided by the range within which crystals do not precipitate, with due consideration for the solubility of organic acids.

In addition, any substance can be used as the dispersant and surfactant of the present invention, provided that it is able to achieve the objective specified in the present invention. As dispersants, typically condensed phosphoric acids such as metaphosphoric acid or pyrophoric acid, and phosphoric acid esters such as di(polyoxyethylene)alkyl phosphoric acid ether² and tri(polyoxyethylene)alkyl [sic] phosphoric acid ether; for example, di(polyoxyethylene)alkyl phosphoric acid ether is sold as NIKKOL DDP-8 and NIKKOL DDP-10; tri(polyoxyethylene)alkyl phosphoric acid ether is sold as NIKKOL TDP-8, NIKKOL TDP-10 (hereinafter, products of Nikko Chemicals), and so forth. In addition, for surfactants, either anionic or non-ionic surfactants are typically used; anionic surfactants having strongly hydrophilic sulfonic acid and carboxyl groups are effective, as are non-ionic surfactants with hydrophilicity increased through the length of the ethylene oxide chain; specifically, these include non-ionic polyoxyethylene-nonyl-phenyl ether-type and sorbitan-type non-ionic

² Translator's Note: Source error. In this portion, "ether" should be "ester".

surfactants (such as those sold under the names of Emargen MS-110, Leodor Super TW-0120 (Hwawang Ltd.)) and sulfonic-acid and sulfonate-type anionic surfactants (such as those sold under the names of Newcol 210, Newcol 560SF, or Newcol 707 SF (Japan Sulfate Co.)), and macromolecular anionic surfactants. Macromolecular anionic surfactants include for example (1) condensates of naphthalene sulfonic acid and formaldehyde, and the salts thereof; (2) polymers of carboxylic acids such as acrylic acid and methacrylic acid; and (3) lignin sulfonic acid and its salts.

Examples of (1) available on the market include Demol N, Demol AS (Kao Ltd.), Polystar NP-100 (Japan Yuzi Ltd.), Lenox 1000, 1000C, and 1500A (Dongbang Chemical Industries), Ionet D-2, Sanyo Leveron PHL (Sanyo-Hwasung Ltd.), Roma PWA-40 (Sannofco Ltd.); it is preferable that a compound should be used which is an ammonium salt or organic acid but does not contain metallic impurities such as Demol AS or Roma PWA-40. Examples of (2) available on the market include those sold under the names of Demol EP, Poise 520, Poise 521, Poise 532A (Kao Ltd.), Polyster A-1060, Polystar OM, Polystar OMA (Japan Yuzi Ltd.), Poly-T 530, Poly-T 540, Poly-T 550 (Lion Ltd.), Caribon B, Caribon L-400, Ellen Minol MBN-1, Sanspal PS-2, Sanspal PS-8, Sanspal PDN-173, Sanspal PS-30, Toxanone GR-31A, Toxanone GR-30, Toxanone NSA-400 (Sanyo-Hwasung Ltd.), Disrol H14N (Japan Sulfide Co.); it is preferable that an ammonium salt or organic acid such as Poise 432A or Polystar OMA be used.

For (3), a product sold under the trademark Solpol 9047K (Dongbang Chemical Industries) is available. Metal salts such as sodium salts can be used if treated with for example an ion-exchange resin whereby the metals such as Na are replaced with H or NH₄.

The concentration of the dispersant and surfactant should be 0.0001-10 mass%, preferably 0.001 - 1.0 mass%, and most preferably 0.001-0.1 mass%. If the dispersant concentration is low, the particle removal effect will be insufficient, and if it is too high, the effect will not correspond to the concentration.

In addition, in the present invention a water-soluble alcohol can be added in order to improve compatibility with the substrate and prevent foaming of the surfactant.

Water-soluble alcohols which can be used include methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-methyl,1-propanol, and 2-methoxyethanol. The concentration of water-soluble alcohol should be 0.01-30 mass%, most preferably 1-10 mass%.

In the present invention, a chelating agent can be added in order to facilitate removal of metal impurities.

The preferable chelating agent is a polyaminocarboxylic acid or an ammonium salt thereof, specifically ethylenediamine tetraacetic acid, nitrilo-tetraacetic acid, trans-1,2-cyclohexanediamine tetraacetic acid, and the ammonium salts thereof. The chelating agent concentration should be 0.0001-0.1 mass%, most preferably 0.0001-0.01 mass%.

Hereinbelow, practical examples of the present invention are depicted together with comparison examples so as to explain the present invention in detail; however, the present invention is not limited to these practical examples.

[Practical Examples]

A cleaning solution of the present invention, and a comparison cleaning solution, were produced as shown in Table 1.

[Table 1]

Cleaning solution	Organic acid compound	Dispersant, surfactant, chelating agent, soluble alcohol
Practical Example 1	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Disrol H14N
Practical Example 2	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Poly-T 550
Practical Example 3	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Solpol 9047K
Practical Example 4	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Newcol 707SF
Practical Example 5	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Leodor Super TW-0120
Practical Example 6	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% pyrophosphoric acid
Practical Example 7	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Demol AS
Practical Example 8	0.34 mass% oxalic acid	0.001 mass% Demol AS
Practical Example 9	0.34 mass% oxalic acid	0.1 mass% Demol AS
Practical Example 10	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% phytic acid
Practical Example 11	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Nikkol TDP-8

[Table 2]

Continued from Table 1		
Cleaning solution	Organic acid compound	Dispersant, surfactant, chelating agent, soluble alcohol
Practical Example 12	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% Newcol 560 SF, 0.01 mass% phytic acid, 1.0 mass% 2-propanol
Practical Example 13	0.5 mass% malonic acid	0.1 mass% Demol AS
Practical Example 14	10.0 mass% citric acid	1.0 mass% Demol AS
Practical Example 15	0.2 mass% ammonium tricitrate	0.01 mass% Newcol 707SF
Practical Example 16	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% ethylene diamine tetranitrate diammonium salt, 1.0 mass% Newcol 560SF
Practical Example 17	1.0 mass% triammonium citrate	1.0 mass% phytic acid, 0.01 mass% nitrilo-triacetic acid
Practical Example 18	2.0 mass% oxalic acid	0.01 mass% Newcol 560 SF, 0.01 mass% phytic acid, 10.0 mass% 2-propanol
Comparison Example 1	0.34 mass% oxalic acid	-
Comparison Example 2	0.50 mass% oxalic acid	-
Comparison Example 3	-	0.01 mass% Demol AS
Comparison Example 4	0.34 mass% oxalic acid	0.01 mass% tetradecyltrimethyl ammonium chloride

Note: The respective cleaning solutions prepared with Disrol H14N, Newcol 560SF, Newcol 707SF (Japan Sulfide Co.), Poly-T 550 (Lion Ltd.), Solpol 9047K (Dongbang Chemical Industries), Leodor Super TW-0120, Demol AS (Kao Ltd.), Nikkol TDP-8 (Nikko Chemicals Ltd.) were used in the experiment below.

Experiment 1 (Particle Removal 1: Alumina Particles): Silicon wafers (4 inches, roughly 10,000 particles attached of 0.24 μm or greater) were immersed in Cabot CMP slurry (WA-355:

Fe-20 = 1:1 mixture, oxidizer: ferric nitrate, polishing grit: alumina) were washed for 3 minutes at 25 °C with the respective cleaning solutions of Practical Examples 1-18 and Comparison Examples 1-4, then rinsed with water and dried; the number of particles was measured with a Surfscan 4500 (KLA Tencor) wafer surface testing device. The particle counts before and after washing were compared and the particle removal capacity of each cleaning solution was evaluated. The results thereof are presented in Table 2.

[Table 3]

Table 2	
Cleaning solution	Rate of removal of (alumina) particles (%)
Practical Example 1	98.8
Practical Example 2	97.1
Practical Example 3	95.0
Practical Example 4	94.6
Practical Example 5	97.8
Practical Example 6	99.2
Practical Example 7	90.1
Practical Example 8	93.7
Practical Example 9	99.6
Practical Example 10	98.7
Practical Example 11	94.3

[Table 4]

Continued from Table 2	
Cleaning solution	Rate of removal of (alumina) particles (%)
Practical Example 12	99.1
Practical Example 13	95.6
Practical Example 14	96.5
Practical Example 15	92.2
Practical Example 16	97.8
Practical Example 17	98.2
Practical Example 18	99.3
Comparison Example 1	42.0
Comparison Example 2	60.4
Comparison Example 3	46.7
Comparison Example 4	12.7

Experiment 2 (Particle Removal 2: Silica) Silicon wafers (4 inches, roughly 13,000 particles attached of 0.24 μm or greater) were immersed in a solution containing dispersed silica particles (particle diameter 0.3 μm) were washed for 3 minutes at 25 °C with the respective cleaning solutions of Practical Examples 4, 5, 12-16, and 18 and Comparison Examples 1, then rinsed with water and dried; the number of particles was measured with a Surfscan 4500 (KLA Tencor)

wafer surface testing device. The particle counts before and after washing were compared and the particle removal capacity of each cleaning solution was evaluated. The results thereof are presented in Table 3.

[Table 5]

Table 3	
Cleaning solution	Rate of removal of (silica) particles (%)
Practical Example 4	91.9
Practical Example 5	89.5
Practical Example 12	98.1
Practical Example 13	97.5
Practical Example 14	98.3
Practical Example 15	95.3
Practical Example 16	97.9
Practical Example 18	96.2
Comparison Example 1	54.2

Experiment 3 (Iron Removal): Silicon wafers (4 inch) with an oxide membrane contaminated in advance with metal (Fe) were immersed in a 0.1 mass% ferric nitrate solution and measured with a total X-ray reflection fluorescence analyzer (Technos TREX-610T).

They were washed with the cleaning solutions from Practical Examples 1-6 and Comparison Examples 1-2 at 25 °C for 3 minutes, then rinsed with water and dried; the Fe concentration on the wafer surface was again measured and the Fe removal ability was evaluated. The results thereof are presented in Table 4.

[Table 6]

Table 4	
Cleaning solution	Fe concentration ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
Before washing	approx. 7600
Practical Example 1	2.6
Practical Example 2	3.0
Practical Example 3	2.4
Practical Example 4	2.8
Practical Example 5	3.8
Practical Example 6	2.7
Comparison Example 1	4.7
Comparison Example 2	321

Effect of the Invention

As shown above, the cleaning solution of the present invention has an excellent ability to remove metal impurities and particles.

(57) Claims

Claim 1

A cleaning solution for cleaning substrates for use in electronic components, containing a dispersant, surfactant, or both, as well as an organic acid compound.

Claim 2

The cleaning solution recited in Claim 1, wherein the organic acid compound is one, two or more chosen from the group comprising oxalic acid, malonic acid, succinic acid, malic acid, citric acid, and the ammonium salts thereof.

Claim 3

The cleaning solution recited in Claim 1, wherein the surfactant is an anionic or non-ionic surfactant.

Claim 4

The cleaning solution recited in Claim 1, wherein the dispersant is one, two or more chosen from among the group comprising phosphoric acid condensates and phosphoric acid esters.

Claim 5

The cleaning solution recited in Claim 1, wherein the organic acid compound makes up 0.01-30 mass%.

Claim 6

The cleaning solution recited in Claim 1, wherein the dispersant and surfactant make up 0.0001-10 mass%.

Claim 7

The cleaning solution recited in Claim 1, further containing a chelating agent.

Claim 8

The cleaning solution recited in Claim 1, further containing a water-soluble alcohol.

Claim 9

The cleaning solution recited in any one of Claims 1-8, wherein the metal impurities and particle contaminants adsorbed on the substrate can be cleaned simultaneously.

Claim 10

The cleaning solution recited in any one of Claims 1-9, wherein the substrate for use in electronic components has already had metal wiring installed.

Claim 11

The cleaning solution recited in Claim 10, wherein the cleaning solution is used after chemical-mechanical polishing.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C10 1/00

(11) 공개번호 국2001-0049276
(43) 공개일자 2001년06월15일

(21) 출원번호	10-2000-0021044
(22) 출원일자	2000년04월20일
(30) 우선권주장	11-111569 1999년04월20일 일본(JP)
(71) 출원인	간토 가가꾸 가부시키가이샤 노자와 순타로
(72) 발명자	일본국 도쿄도 후오-구 니존바시초 3-초메 2-8 아사카와, 노리오 일본, 사이타마현소우파시아나리1-7-1, 간토가가꾸가부시키가이샤중앙연구소내 아베, 유미코 일본, 사이타마현소우파시아나리1-7-1, 간토가가꾸가부시키가이샤중앙연구소내 모리, 카요도 일본, 사이타마현소우파시아나리1-7-1, 간토가가꾸가부시키가이샤중앙연구소내 박경재
(74) 대리인	

원사청구 : 없음

(54) 전자 재료를 가진 세정액

요약

금속을 부식시키지 않으면서, 기판표면의 금속 불순물, 입자를 동시에 효율적으로 제거할 수 있는 세정액
을 제공한다.
전자재료를 기판을 세정하는 세정액으로 분산제 및 계면활성제 등 여러 한쪽과 유기산화합물을 함유하는
세정액이다.

본체

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자 재료용 기판을 세정하는 세정액에 관한 것으로, 특히 반도체 제조 공정에 있어서, 금속
배선의 기판에 부착된 금속 불순물 및 입자 오염을 제거하기 위한 세정액에 관한 것이다.
1990년 고장률에 따라 미량의 불순물이 디바이스의 성능에 크게 영향을 미치므로, 일정한 오염 조정이 요
구되고 있다. 즉, 기판의 금속 불순물 농도와 입자를 엄격히 할 것이 요구되며, 그 때문에 반도체 제조
각 공정에서 각종 세정액이 사용되고 있다.

일반적으로 반도체를 가진 등의 전자 재료용 기판을 세정하는 세정액으로는 황산-과산화수소수, 암모니아
-과산화수소수-물(SC-1), 염산-과산화수소수-물(SC-2), 희석된 하이드로플루오르산 등이 있고, 목적에 따
라 각 세정액이 단독으로 또는 조합되어 사용되고 있다.

또, 최근에는 절연막의 불탄화, 접속공의 형성, 디바이스 배선 등에 화학적 기계연마(이하, CMP라
한다) 기술이 반도체 제조 공정으로 도입되어 있다. CMP는 연마제 입자와 화학 작용 혼합물이 슬러리를
공급하면서 웨이퍼를 버프(buff)라고 불리는 연마포에 압착시켜 회전시키는 것에 의해 화학적 작용과 물
리적 작용을 병용시켜 절연막과 금속 재료를 연마, 평탄화하는 기술이다.

금속재료(Fe와 Cu)의 CMP에 이용하는 슬러리는 연마입자(알루미나, 실리카, 이산화망간, 산화 세륨, 산화
지르코늄 등)와 산화제(황산 제 2종, 과산화수소 등)를 조합하여 이용된다. 그 때문에 CMP 공정 후의 기
판 표면은 슬러리로부터 금속 불순물과 연마입자 또 연마 가루 등에 의해 오염된다. 특히, 산화제에 알
산 제 2종을 이용한 경우에는 고농도의 Fe에 의해 오염되어 기판 자체의 전기 특성을 감소시킬 뿐만 아니
라, 제 2 라인용 오염시키는 2차 오염의 우려도 있다.

그러므로, CMP 공정 중에 부착된 금속 불순물과 입자를 다음 공정 이전에 빨리 제거할 필요가 있다.

습한 절연막의 CMP에서 금속 불순물의 제거를 위해서 희석된 하이드로플루오르산을 이용하고, 입자 제거
에는 암모니아수가 이용되고 있다.

그러나, 희석된 하이드로플루오르산은 금속 재료를 부식하므로, Fe와 Cu의 CMP의 후세정에는 이용할 수 없

다.

금속 재료를 부식시키지 않는 세정액으로는 구연산 수용액이 보고되어 있다(질량 세이 컨터너 월드, p92, No. 3, 1997). 또, 구연산 등의 유기산과 착화제를 조합함으로써 금속 불순물 세정능력을 높이는 방법도 발표되었다(일본 특허명 10-72984). 그러나 이들 유기산 세정액은 금속 불순물 제거능력이 충분하지 않고, 입자에 대한 세정력도 갖고 있지 않다.

한편, 입자 제거에 이용되는 암모니아수도 Cu 를 부식시키므로 Cu-CPD 흡세정액으로 사용될 수 없다. 더우기, 세정을 할 때 두 종류의 세정액을 이용하는 것은 공정이 번거롭고 약품 사용량도 증가되는 단점을 갖고 있다. 따라서, 비등과 환원문제의 측면에서도 금속 재료를 부식시키지 않고 금속 불순물 및 입자를 제거할 수 있는 새로운 세정기술이 필요하다.

발명에 이루고자 하는 기술적 과제

이상에서 전자 재료를 기판용 세정할 때, 번거로운 공정을 거치지 않으면서도 간편하고 효율적으로 세정할 수 있는 세정제를 필요로 하였다.

즉, 본 발명의 과제는 금속을 부식시키지 않고, 기판 표면의 금속 불순물과 입자를 동시에 효율적으로 제거할 수 있는 전자 재료용 기판 세정액을 제공하는 데에 있다.

본 발명에서 전자 재료를 기판이란, 반도체용 웨이퍼, 필러, 필터, 박막 용접 전자 디바이스용 기판(박정, 플러터아), 리튬-플러터, 리튬 디스플레이, 광 자기 디스크, CCD를 말한다.

본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위한 연구를 거듭한 결과, 옥살산 등의 유기산 수용액에 분산제와 계면활성제를 첨가함으로써, 금속을 부식시키지 않고 고효율된 금속 불순물과 입자를 동시에 매우 효율적으로 세정할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 본 발명은 전자재료를 기판용 세정하는 세정액으로는 분산제 및 계면활성제 중 적어도 어느 하나와 유기산 화합물을 함유하는 상기 세정액에 관한 것이다.

또, 본 발명은 유기산 화합물이 옥살산, 마론산(maleonic acid), 호박산(succinic acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 구연산 및 그들의 암모늄염 염으로 이루어지는 중에서 1 또는 20상이 선택되는 세정액에 관한 것이다.

본 발명은 또, 계면활성제가 음이온형 또는 비이온형 계면활성제의 상기 세정액에 관한 것이다.

또한 본 발명은 분산제가 수화 인산 및 인산 에스테르류로 이루어지는 화합물 중에서 선택되는 1 또는 2 이상인 상기 세정액에 관한 것이다.

또 본 발명은 유기산 화합물을 0.01-30질량% 하는 상기 세정액에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 분산제 및 계면활성제를 0.0001-10질량% 하는 상기 세정액에 관한 것이다.

또, 본 발명은 킬레이트제를 추가로 함유하는 상기 세정액에 관한 것이다.

또, 본 발명은 수용성 알콜을 추가로 함유하는 상기 세정액에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 기판에 부착된 금속 불순물 및 입자 오염물 동시에 제거할 수 있는 상기 세정액에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 전자재료용 기판에 금속배선이 설치된 후의 기판인 상기 세정액에 관한 것이다.

본 발명은 화학적 기계연마 후에 사용되는 상기 세정액에 관한 것이다.

본 발명의 세정액에 의한 세정 메커니즘은 명확하지는 않지만, 다음과 같이 추정된다. 물상, 수용액속에서 어느 입자는 제타전위라 불리는 전하를 갖고 있고 반도체 기판도 갖고 있다. 반도체 기판과 입자의 전하가 다를 경우이면 기판과 입자간에는 인력이 작용하여 입자는 기판에 흡착된다. 또, 같은 부호이면 척력이 작용하여 기판에 입자가 흡착되지 않는다. 결국, 제타 전위를 제어함으로써, 입자의 흡착을 억제하거나 흡착된 입자를 제거할 수 있다고 생각된다. 제타 전위를 제어하는 인자로서 중요한 것으로는 pH가 있다. pH이상이 일탈리점에서는 대부분의 물질이 마이너스 전하를 가지므로 입자 흡착은 억제되고 입자로 이탈한다. 종래 기술에서 입자제거에 암모니아와 같은 알칼리를 이용한 것은 이러한 이유에 따른 것으로 생각된다.

또, 제타 전이는 계면활성제와 분산제를 첨가함으로써 조절할 수 있다고 생각된다. 본 발명에서 이용되는 분산제와 계면활성제에 의한 방법은 액상을 큰 축으로 바꾸지 않으므로, 문제해결 수단으로 보다 바람직한 방법이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 이용되는 유기산 화합물은 계미산, 초산, 포도산을 비롯한 지방족 모노카르복실산(monocarboxylic acid)과 옥살산, 마론산, 호박산 등의 디카르복실산(dicarboxylic acid)류, 주석산, 사과산, 구연산 등의 육시카르복실산류, 및 그들의 암모늄염 형태를 말한다. 그 중에서도 폴리카르복실산류는 금속불순물을 제거 능력이 높아서 본 발명의 유기산 화합물로 바람직하다.

세정액 중의 유기산 화합물 농도는 0.01-30질량%, 특히 바람직하게는 0.03-10질량%이다. 유기산 농도가 너무 낮으면 세정효과가 충분히 나타나지 않고, 또 지나치게 고농도로 해도, 농도에 부합하는 효과를 기대할 수 없다. 더우기 이 농도는 결정이 석출되지 않는 범위내에서 유기산 용해도를 고려하여 적당히 결정한다.

또, 본 발명의 분산제 및 계면활성제로는, 본 발명의 소기의 목적을 달성할 수 있는 것이면 어느 것을 사용

유해도 유발한다. 분산제로는, 전합적으로는 메타 인산(metaphosphoric acid), 피로인산(pyrophosphoric acid)등의 육산 인산과 피탄산(phytic acid), 디(폴리옥시메틸렌)알릴메타데로인산, 트리(폴리옥시메틸렌)알릴 메타데로인산등의 인산 유도체가 있는데 예를들면, 디(폴리옥시메틸렌)알릴 메타데로인산에는 TOP-10(아사, 닥) 케미칼즈 주식회사)가 사용되고 있다. 또, 계면활성제로는 약항적으로 올미온알 계용이온형 계면활성제와 에틸렌옥사이드 사슬을 달아온 전수성인 올존산과 카르복실기를 갖는 구형적으로는 폴리옥시메틸렌노닐테일 메타데로인산 소르비탄의 비이온 계면활성제(예를들면, 메타데로인산-110, 레오도르 수퍼 TP-0120(화왕주식회사)등의 성분으로 사용되고 있다.), 올존산 또는 올존산염(식염) 및, 고분자형 올미온 계면활성제를 쓸 수 있다. Newcol 560SF, Newcol 707 SF(일본 유화학 주식회사) 및, 고분자형 올미온 계면활성제를 쓸 수 있다. 고분자형 올미온 계면활성제로는, 예를들면 ① 나프탈렌 올존산과 도록 알데히드의 축합물 및 그 염, ②아크릴산과 메타아크릴산등의 카르복실산 중합체 및 그 염, ③리닌(nin) 올존산 및 그 염에 예시되어 있다.

②로는 예를 N, 데를 AS(미상 카오 주식회사), 폴리스타 NP-100(일본 유자 주식회사), 로코스 1000, 1000C, 1500A(미상 동방화학 공업주식회사), 이오네트 D-2, 산요 레버넬 PH(미상 산요화학 주식회사), 로마 PWA-40(산요화학 주식회사)등의 성분으로 사용되고 있지만 양호성 또는 유리한 신이고 금속 불 안정성(S21), 포미즈(S32A), 미상 카오 주식회사), 폴리스타 K-106B), 폴리스타 OM, 폴리스타 OMA(미상 카오화학 주식회사), 폴리스타(S30), 폴리스타(S40), 폴리스타(S50)(미상 레이온 주식회사), 케리온 B, 케리온 L-0R-30, 롱사는 KSA-40(미상 산요 화학 주식회사), 디스콜 H4N(일본 유화학 주식회사)등의 성분으로 사용되고 있고, 양호성 또는 유리한 신 형태의 포미즈(S32A), 폴리스타 OMA는 특히 바람직한다

③은 슬슬 9047K(미상 동방화학 공업 주식회사)의 성분으로 사용되고 있는 것이 예시된다. 나트륨염 등의 금속염은 이온교환수지등으로 처리해서, Na등의 금속류 또는 NH₄로 교환하여 사용가능하다.

분산제와 계면활성제 농도는 0.0001-10질량%, 바람직하게는 0.001-1.0질량%, 특히 바람직하게는 것에 포함되는 효과를 기대할 수 있다. 또, 너무 많아도 그

도, 본 발명용은 기관과의 친화성 향상과 계면활성제의 발포성 억제에 의해 수용성 알콜류용 첨가제 등

수용성 알콜류로는 에탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-에틸, 1-프로판올, 2-에틸메탄올등용 이용할 수 있다. 수용성 알콜 농도는 0.01-30질량% 특히 바람직하게는 1-10질량%이다.

본 발명용은 금속 불순물 제거를 용이하게 하기 위하여 할레이트제를 첨가해도 좋다.

할레이트제로는, 폴리머아미노 카르복실산염 및 그 양이온염이 바람직하고, 구체적으로는 에틸렌디아민 사 소산, 니트릴로 삼소산, 트랜스-1, 2-시이로로벤산디아민 산소산 및 그 양이온염이다. 할레이트제 농도 는 0.0001-0.1질량% 특히 바람직하게는 0.0001-0.01질량%이다.

이하에서 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 도시하여 본 발명을 상세히 설명하였지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

본 발명의 세정액 및 비교용 위한 세정액을 표 1에 도시한 방법으로 각각 제조하였다.

[표 1]

세정액	유기산 화합물	분산제, 계면활성제, 할레이트제 수용성 알콜
실시예 1	옥살산 0.34질량%	디스콜 H4N 0.01질량%
실시예 2	옥살산 0.34질량%	폴리스타 550 0.01질량%
실시예 3	옥살산 0.34질량%	슬슬 9047K 0.01질량%
실시예 4	옥살산 0.34질량%	뉴콜 707SF 0.01질량%
실시예 5	옥살산 0.34질량%	레오도르 수퍼 TP-0120 0.01질량%
실시예 6	옥살산 0.34질량%	피로인산 0.01질량%
실시예 7	옥살산 0.34질량%	데를 AS 0.01질량%
실시예 8	옥살산 0.34질량%	데를 AS 0.001질량%
실시예 9	옥살산 0.34질량%	데를 AS 0.1질량%
실시예 10	옥살산 0.34질량%	피탄산 0.01질량%
실시예 11	옥살산 0.34질량%	닉콜 TOP-6 0.01질량%

[표 1]

표 1 계속		
세정액	유기산 화합물	방산제, 계면활성제, 할레이트제, 수용성 알콜
실시예 12	옥살산 0.34질량%	뉴롤 560SF 0.01질량%피타산 0.01질량%2-프로판올 1.0질량%
실시예 13	마복산 0.5질량%	데콜AS 0.1질량%
실시예 14	구연산 10.0질량%	데콜AS 1.0질량%
실시예 15	옥살산암모늄 0.2질량%	뉴롤 707SF 0.01질량%
실시예 16	옥살산 0.34질량%	에틸렌디아민사일 산 이암모늄 0.01질량%뉴롤 560SF 1.0질량%
실시예 17	구연산 삼암모늄 1.0질량%	피타산 1.0질량%Li 트릴로 삼초산 0.01질량%
실시예 18	옥살산 2.0질량%	뉴롤560SF 0.01질량%피타산 0.01질량%2-프로판올 10.0질량%
비교예 1	옥살산 0.34질량%	-
비교예 2	옥살산 0.50질량%	-
비교예 3	-	-
비교예 4	옥살산 0.34질량%	데콜AS 0.01질량%
		테트라메틸트리에틸 암모늄 클로라이드 0.01질량%

주) 디스콜 H14N, 뉴롤 560SF, 뉴롤 707SF (일본 유화제(주) 제품)

폴리티550 (라이온(주) 제품)

솔롤 9047K (동방화학공업(주) 제품)

레오도르수퍼 TW-0120, 데콜AS (카오(주) 제품)

낙롤 TDP-8 (닛코 케미칼즈 (주) 제품)

제조한 각 세정액을 아래의 실험에서 이용하였다.

실험예 1 (입자 제거 능력 1 : 알루미나 입자)

캐보트제 CMP슬러리(WA-355 : Fe-20+1:1 혼합액 산화제 : 질산 제 2월, 연마입자 : 알루미나)에 담겨서,

사전에 입자로 오염시킨 산화막이 부착된 실리콘 웨이퍼(4인치 ϕ , 0.24mm이상의 입자 부착수 약 10,000 개)를 실시예 1-18 및 비교예 1-4의 각 세정액으로 25℃에서, 3분간 세정하고, 물로 씻어 건조한 후, 웨이퍼 표면 검사장치 Surfscan 4500(케이 엘 에이 테크놀로지 제품)으로 입자수를 측정하였다. 세정전과 세정 후의 입자수를 비교하고 각각의 세정액에 의한 입자 제거능력을 평가하였다. 그 결과물 표 2에 도시한다.

[표 2]

표 2	
세정액	입자(알루미나) 제거율(%)
실시예 1	96.8
실시예 2	97.1
실시예 3	95.0
실시예 4	94.6
실시예 5	97.8
실시예 6	99.2
실시예 7	90.1
실시예 8	93.7
실시예 9	99.6
실시예 10	98.7
실시예 11	94.3

[표 3]

표 2 계속	
세정액	입자(알루미나) 제거율(%)

실시예 12	99.1
실시예 13	95.6
실시예 14	96.5
실시예 15	92.2
실시예 16	97.8
실시예 17	98.2
실시예 18	99.3
비교예 1	42.0
비교예 2	60.4
비교예 3	46.7
비교예 4	12.7

실험예 2 (입자 제거 능력 2 : 실리카)

실리카 입자(입경 0.3 μ m)를 분산시킨 수용액에 담겨서 사전에 미리 실리카 입자로 오염시킨 산화막이 부착된 실리콘웨이퍼(4인치 ϕ , 0.24 μ m)상의 입자 부착수 13,000개)를 실시예 4, 5, 12-16, 28 및 비교예 1의 세정액으로 25°C에서, 3분간 세정하여 물로 씻은 뒤, 건조하여 웨이퍼 표면 검사 장치 Surfscan 4500(제이엘에이 테크놀로지)으로 입자수를 측정하였다. 세정전과 세정후의 입자수를 비교하여 각각 세정액에 의한 입자 제거능력을 평가하였다. 그 결과를 표 3에 도시한다.

[표 3]

표 3	
세정액	입자(실리카) 제거율(%)
실시예 4	91.3
실시예 5	89.5
실시예 12	98.1
실시예 13	97.5
실시예 14	98.3
실시예 15	95.3
실시예 16	97.9
실시예 18	96.2
비교예 1	54.2

실험예 3 (Fe 제거 능력)

표준 제 2철 0.1 μ mol/L 수용액에 담겨서 사전에 금속(Fe)으로 오염시킨 산화막이 부착된 실리콘 웨이퍼(4인치 ϕ)를 전반사형광 X선 장치(테크노소재품 TREX-610T)를 측정하였다.

실시예 1-6 및 비교예 1-2의 세정액으로 25°C에서, 3분간 세정하여 물로 씻은 뒤 건조하고 다시 웨이퍼 표면의 Fe농도를 측정하여 Fe제거 능력을 평가하였다. 그 결과를 표 4에 도시한다.

[표 4]

표 4	
세정액	Fe농도 ($\times 10^8$ atoms/cm 2)
세정전	약 7600
실시예 1	2.6
실시예 2	3.0
실시예 3	2.4
실시예 4	2.8
실시예 5	3.8
실시예 6	2.7
비교예 1	4.7
비교예 2	321

발명의 효과

이 실험과 같이 본 발명의 세정액은 금속 불순물과 입자에 대해서 우수한 제거능력을 갖는다.

청구항 1

전자 재료용 기판을 제조하는 세정액에 있어서, 분산제 및 계면활성제 중 적어도 하나와 유기산 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 2

제 1항에 있어서, 유기산 화합물이 옥살산, 마론산, 호박산, 사과산, 주석산, 구연산 및 그들의 암염염으로 이루어지는 그룹으로부터 1 또는 2이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 3

제 1항에 있어서, 계면활성제는 음이온형 또는 비이온형 계면활성제인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 4

제 1항에 있어서, 분산제가 육화연산 및 인산 에스테르류로 이루어지는 군에서 1 또는 2이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 5

제 1항에 있어서, 유기산 화합물이 0.01~30 질량%인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 6

제 1항에 있어서, 분산제 및 계면활성제가 0.0001~10 질량%인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 7

제 1항에 있어서, 칼레미트제를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 8

제 1항에 있어서, 수용성 알콜을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 9

제 1~8항 중 어느 한 항에 있어서, 기판에 흡착한 금속 불순물 및 입자 오염물 동시에 제거할 수 있는 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 10

제 1~9항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 재료용 기판이 금속배선이 설치된 뒤의 기판인 것을 특징으로 하는 세정액.

청구항 11

제 10항에 있어서, 화학적 기계 연마 뒤에 사용되는 것을 특징으로 하는 세정액.